



REC'D 14 FEB 2000
WIPO PCT

4

PCT/FR 00/00123

BREVET D'INVENTION

09/889699

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **01 FEV. 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE'.

DOCUMENT DE PRIORITÉ

Martine PLANCHE

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA REGLE
17.1.a) OU b)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE	SIEGE 26 bis, rue de Saint Petersbourg 75800 PARIS Cedex 08 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30
---	---





INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa
N° 55-1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

21 JAN 1999

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 00642 -

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

75

DATE DE DÉPÔT

21 JAN. 1999

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

brevet d'invention demande divisionnaire
 certificat d'utilité transformation d'une demande de brevet européen



1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADDRESSEÉE

ELF ATOCHEM S.A.

DCRD/DPI

Cours Michelet - La Défense 10
92091 PARIS LA DEFENSE Cedex
FRANCE

Attn : Michel RIEUX

n°du pouvoir permanent références du correspondant téléphone
PG 03663 MRI/SD - AM 1412 01.49.00.71.76

certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

différé immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

oui non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

PROCEDE DE FABRICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE SELS INSATURES D'AMONIUM QUATERNAIER.

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ELF ATOCHEM S.A.

Forme juridique

S.A.

Nationalité (s) FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

Pays

4/8 Cours Michelet, 92800 PUTEAUX

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

oui

non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

requise pour la 1ère fois

requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTIÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIMSIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire).

Michel RIEUX

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30 **AM 1412**

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9900642

TITRE DE L'INVENTION :

*PROCEDE DE FABRICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE SELS INSATURES
D'AMMONIUM QUATERNAIRE.*

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

*ELF ATOCHEM S.A.
4/8 Cours Michelet
92800 PUTEAUX
FRANCE*

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

*RIONDEL Alain
74, rue Nationale
57 600 FORBACH
FRANCE*

*HERBST Gilles
24, rue Saint-Laurent
57 350 SPICHEREN
FRANCE*

*ESCH Marc
23, rue Goethe
57 800 FREYMING-MERLEBACH
FRANCE*

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

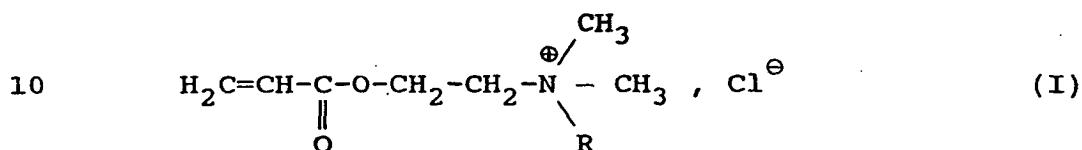
Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire



Michel RIEUX - Le 15 janvier 1999

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE SELS
INSATURÉS D'AMMONIUM QUATERNNAIRE

La présente invention porte sur la fabrication de
5 solutions aqueuses de sels insaturés d'ammonium quaternaire
(ci-après dénommés sels quaternaires), répondant à la
formule (I) suivante :



dans laquelle R représente méthyle ou benzyle,
par réaction, en présence d'eau, de l'acrylate de N,N-
15 diméthylaminoéthyle (ADAME) avec un agent quaternisant de
formule (II) :



dans laquelle R est tel que défini ci-dessus.

On utilise des solutions aqueuses de sels
20 quaternaires (I) pour préparer des polymères destinés à
servir de flocculants cationiques dans le traitement des
eaux.

Le brevet européen EP-B-250 325 décrit un procédé
de préparation de solutions aqueuse de sels quaternaires
25 dont ceux de formule (I), procédé selon lequel, en présence
d'au moins un inhibiteur de polymérisation :

- dans une première étape (a), on fait réagir l'ADAME
avec 5 à 20% en poids de la quantité pondérale
nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant, ou,
30 suivant une variante (a'), avec 5 à 20% en poids, par
rapport au poids de l'ADAME, d'une solution aqueuse de
sels quaternaires, laquelle comprend de 50 à 85% en
poids de sels quaternaires ; et
- dans une deuxième étape (b), on ajoute en continu l'eau
35 et l'agent quaternisant jusqu'à l'obtention de la

concentration souhaitée de sels quaternaires dans l'eau.

Pendant les étapes (a) et (b), on maintient la température à une valeur comprise entre 30 et 60°C. De plus, pendant les étapes (a) et (b) et en particulier à l'approche de la fin de la réaction, on maintient dans le milieu réactionnel un courant de gaz oxygéné tel que le rapport en volume (ou débit volumétrique) de gaz total à la sortie du réacteur sur le volume (ou débit volumétrique) d'oxygène introduit à l'entrée de ce même réacteur est inférieur à 100.

Ce procédé permet de préparer des solutions aqueuses de sels quaternaires qui ont une stabilité à température ambiante supérieure à un an. Toutefois, on constate, dans ces solutions, une teneur particulièrement élevée d'impuretés, en particulier de $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$,

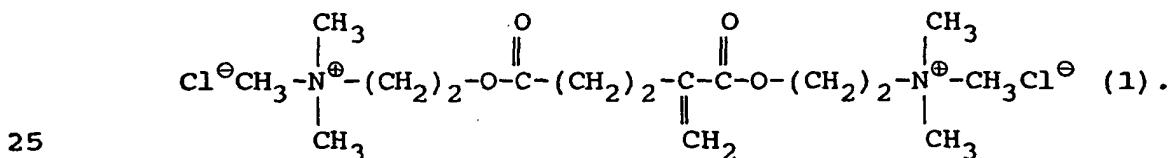
$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$ et d'ADAME. En outre, ce procédé nécessite des temps de réaction relativement longs, ce qui représente un inconvénient économique évident.

Dans la demande internationale WO 89/07 588, a alors été proposé un procédé destiné à réduire la formation des impuretés lors de la réaction de quaternisation. Conformément à ce procédé, la réaction est effectuée à une température comprise entre 10 et 80°C, et

- (a) dans une première étape, on introduit dans le réacteur la totalité ou une partie de l'agent quaternisant nécessaire à la réaction, cet agent étant à l'état liquide dans les conditions de la réaction,
- (b) ensuite, on ajoute l'ADAME, et
- (c) dès que 0 à 30% de la stoechiométrie de l'ADAME ont été introduits dans le réacteur, on ajoute en continu et simultanément le reste d'agent quaternisant, le reste d'ADAME et l'eau jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée de sels quaternaires,

(d) et, dans le cas où l'agent quaternisant est introduit à l'état gazeux à la température de réaction, la réaction est effectuée en présence d'oxygène et on impose une pression de manière que l'agent quaternisant soit liquide à la température de réaction, et, en fin de réaction, on diminue progressivement la pression jusqu'à la pression atmosphérique et simultanément on impose un rapport en débit volumétrique de gaz total à la sortie du réacteur sur le débit volumétrique d'oxygène introduit dans le réacteur inférieur à 100.

Le procédé ci-dessus selon WO 89/07 588 apporte des améliorations notables au procédé selon EP-B-250 325. Cependant, il est apparu que la pureté avec laquelle on obtient les sels quaternaires est encore insuffisante. Ainsi, au cours de la réaction de l'ADAME avec CH₃Cl en milieu aqueux, conduisant au sel désigné également dans ce qui suit par l'abréviation ADAMQUAT MC, il se forme, comme impuretés, outre l'acide acrylique (AA) formé par hydrolyse de l'ADAME, le dimère de l'ADAMQUAT MC, représenté par la formule (1) :



Grâce à une série de tests de réactivité en polymérisation, il a pu être démontré que ces impuretés affectaient la qualité des polymères cationiques dérivés de l'ADAMQUAT.

La Société déposante a donc recherché des conditions opératoires de préparation de solutions aqueuses du sel de formule (I), qui soient capables de minimiser les impuretés précitées, de façon à proposer un sel (I) en solution aqueuse de très haute qualité analytique.

Ce nouveau procédé, qui fait donc l'objet de la présente invention, est caractérisé par le fait que :

(a) dans un réacteur fermé qui contient 5 - 60% de la quantité pondérale de l'ADAME nécessaire à la réaction et qui a été pressurisé par de l'air ou de l'air appauvri à 0,5 à 3 bars, on conduit la réaction en introduisant en continu, à la température de 35 à 65°C, en particulier de 40 à 60°C, d'une part, l'agent quaternisant (II) et, d'autre part, l'eau, et enfin, l'ADAME restant, jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée en sel (I) dans l'eau,

5 • le démarrage de l'introduction de l'eau commençant lorsque l'on a ajouté 0 - 30%, en particulier 10 - 20%, de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant (II) ;

10 • le démarrage de l'introduction de l'ADAME restant commençant lorsque l'on a ajouté 20 - 80%, en particulier 30 - 70%, de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant (II) ; et

15 • la pression en fin de réaction pouvant atteindre 9 bars, en particulier 4 à 7 bars ; puis

(e) on dépressurise le réacteur tout en maintenant la teneur constante en oxygène par introduction simultanée d'air, et après retour à la pression atmosphérique, on élimine l'agent quaternisant résiduaire, par exemple par strippage à l'air.

20 25

Conformément à d'autres caractéristiques particulières du procédé selon l'invention :

- on introduit l'agent quaternisant pendant un laps de temps de 1 - 7 heures, l'eau pendant un laps de temps de 1 - 8 heures, et l'ADAME restant pendant un laps de temps de 2 - 8 heures ;

30 - on conduit la réaction avec un rapport molaire de l'agent quaternisant à l'ADAME de 1 à 1,1, de préférence de 1 à 1,05 ;

35 - on conduit la réaction avec un rapport moyen de débit eau / agent quaternisant de 0,2 - 1,5, en particulier

de 0,4 - 1, un rapport moyen de débit ADAME restant / agent quaternisant de 2,5 - 5, en particulier de 3 - 4, et un rapport moyen de débit eau / ADAME restant de 0,2 - 1,2, en particulier de 0,3 - 0,9.

5 Le procédé selon l'invention permet notamment de préparer des solutions aqueuses ayant une concentration en sels quaternaires (I) de 50 à 85% en poids, et contenant des quantités très faibles d'impuretés, comme illustré dans le Tableau 1 ci-après.

10 Par ailleurs, le procédé selon la présente invention peut être conduit en présence d'au moins un stabilisant, lequel peut être choisi parmi le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène, l'éther méthylique d'hydroquinone, l'hydroquinone, le catéchol, le tert.-butyl catéchol, la 15 phénothiazine, et les mélanges de ces stabilisants, la teneur en agent(s) stabilisant(s) étant notamment de 20 à 2000 ppm, de préférence de 100 à 1200 ppm, par rapport à la solution aqueuse de sel quaternaire (I).

On peut ajouter en outre au milieu réactionnel au 20 moins un agent séquestrant pour métaux, choisi notamment parmi l'acide diéthylène triamine penta acétique, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique, l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique et le sel trisodique de l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine 25 triacétique, la teneur en agent(s) séquestrant(s) étant notamment de 1 à 100 ppm, de préférence de 5 à 30 ppm, par rapport à la solution aqueuse de sel quaternaire (I).

D'une manière générale, les agents séquestrants sont ajoutés sous la forme d'une solution aqueuse, car ils 30 sont généralement disponibles sous cette forme. Ainsi, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique commercialisé sous la dénomination VERSENEX 80 se présente sous la forme d'une solution aqueuse à 40% en poids environ.

35 Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Des ces

exemples, les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

EXEMPLE 1 :

5 Dans un réacteur en verre de 1 l, à double enveloppe, spécialement conçu pour tenir la pression, équipé d'une sonde de température, d'un agitateur spécifique gaz liquide (turbine avec axe creux), d'une soupape tarée à 10 bars, d'un disque d'explosion et de cannes plongeantes
10 pour l'introduction des différents réactifs, on a chargé 200 g d'ADAME (soit 46,6% de la totalité de l'ADAME). Le réacteur a été fermé, puis pressurisé avec 1 bar d'air appauvri. L'agitation et le chauffage ont été mis en service.

15 Dès que la température a atteint 40°C (température de procédé = 47°C), on a commencé à introduire CH₃Cl à un débit de 70 g/h. Lorsque 35 g de CH₃Cl ont été introduits, on a démarré l'introduction d'eau à un débit de 28,6 g/h. Après 1 h de réaction, le débit de CH₃Cl a été ramené à
20 20,9 g/h. L'introduction du reste de l'ADAME (soit 229 g) a débuté après 1,5 h de réaction à un débit de 76,3 g/h. En fin de réaction, le réacteur a été ramené à la pression atmosphérique en utilisant le protocole suivant :

- dégazage du CH₃Cl en excès pendant 30 minutes avec introduction simultanée d'air dans la charge (débit : 3 Nl/h) ;
- retour progressif à la pression atmosphérique, et les traces de CH₃Cl, éliminées par stripping à l'air (débit : 5 Nl/h) pendant 30 minutes.

30 Le réacteur a ensuite été mis en refroidissement, puis vidangé. On a récupéré 710 g d'ADAMQUAT MC 80, lequel a été analysé en chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour déterminer les teneurs en AA et en composé (1). Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1.

35 Les durées des différentes phases de la réaction étaient les suivantes :

- introduction CH_3Cl : 5,25 h
- introduction H_2O : 5 h
- introduction ADAME : 3 h
- dégazage : 0,5 h

5 - stripping : 0,5 h

soit une durée totale d'environ 6,75 h.

Les rapports de débit utilisés étaient :

- $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{Cl}$: 0,41 pendant la première heure, puis 1,37 pendant le reste de la réaction ;
- 10 - $\text{H}_2\text{O}/\text{ADAME}$: 0,37
- $\text{ADAME}/\text{CH}_3\text{Cl}$: 3,64.

EXEMPLE 2 :

On a procédé comme à l'Exemple 1 excepté que l'on a augmenté le débit de CH_3Cl .

15 Les résultats sont également rapportés dans le Tableau 1.

Tableau 1

$[\text{CH}_3\text{Cl}] / [\text{ADAME}] = 1,05$; $T = 47^\circ\text{C}$; Pression maximale : 6 bars ; ADAME : 429 g (3 moles) ;
 $\text{CH}_3\text{Cl} = 15$ g (3,15 moles)

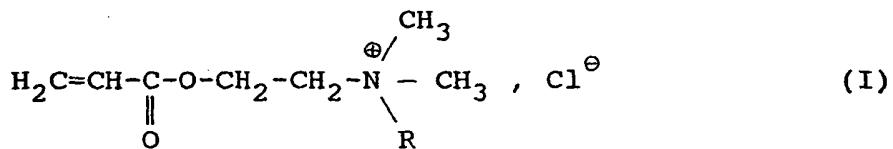
Exemple	Masse du brut réactionnel (g)	Durée d'introduction de CH_3Cl (h)	$\text{H}_2\text{O}/\text{ADAME}$	$\text{ADAME}/\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{Cl}$	Analyse HPLC (ppm)		
						AA	Dimère de l'ADAMQUAT MC de formule (1)*	QUATS (%)
1	710	5,25	0,37	3,65	0,4 puis 1,37	426	407	81
2	724	4	"	"	418	277	82,8	

* Teneur en dimère de l'ADAMQUAT MC de formule (1), exprimée arbitrairement en AA

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de solutions aqueuses de sels insaturés d'ammonium quaternaire répondant à la formule (I) suivante :

5



10 dans laquelle R représente un radical méthyle ou benzyle, par réaction, en présence d'eau, de l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (ADAME) avec un agent quaternisant de formule (II) :



15 dans laquelle R est tel que défini ci-dessus, caractérisé par le fait que :

(a) dans un réacteur fermé qui contient 5 - 60% de la quantité pondérale de l'ADAME nécessaire à la réaction et qui a été pressurisé par de l'air ou de l'air appauvri à 0,5 à 3 bars, on conduit la réaction en introduisant en continu, à la température de 35 à 65°C, d'une part, l'agent quaternisant (II) et, d'autre part, l'eau, et enfin, l'ADAME restant, jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée en sel (I) dans l'eau,

20 • le démarrage de l'introduction de l'eau commençant lorsque l'on a ajouté 0 - 30% de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant (II) ;

25 • le démarrage de l'introduction de l'ADAME restant commençant lorsque l'on a ajouté 20 - 80% de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant (II) ; et

30 • la pression en fin de réaction pouvant atteindre 9 bars ; puis

(b) on dépressurise le réacteur tout en maintenant la teneur constante en oxygène par introduction simultanée d'air et, après retour à la pression atmosphérique, on élimine l'agent quaternisant résiduaire.

5 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on conduit la réaction à une température de 40 à 60°C.

10 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'on conduit la réaction avec une pression qui, en fin de réaction, atteint 4 à 7 bars.

15 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on démarre l'introduction de l'eau lorsque l'on a ajouté 10 - 20% de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant (II).

20 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on démarre l'introduction de l'ADAME restant lorsque l'on a ajouté 30 - 70% de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de l'agent quaternisant (II).

25 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on introduit l'agent quaternisant pendant un laps de temps de 1 - 7 heures, l'eau pendant un laps de temps de 1 - 8 heures, et l'ADAME restant pendant un laps de temps de 2 - 8 heures.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction avec un rapport molaire de l'agent quaternisant à l'ADAME de 1 à 1,1, de préférence de 1 à 1,05.

30 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction avec un rapport moyen de débit eau / agent quaternisant de 0,2 - 1,5 ; un rapport moyen de débit ADAME restant / agent quaternisant de 2,5 - 5 ; et un rapport moyen de débit eau / ADAME restant de 0,2 - 1,2.

35 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il conduit à une solution aqueuse

ayant une concentration en sel quaternaire (I) de 50 à 85% en poids.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il est conduit en présence d'au moins un stabilisant, choisi notamment parmi le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène, l'éther méthylique d'hydroquinone, l'hydroquinone, le catéchol, le tert.-butyl catéchol, la phénothiazine, et les mélanges de ces stabilisants, la teneur en agent(s) stabilisant(s) étant notamment de 20 à 10 2000 ppm, de préférence de 100 à 1200 ppm par rapport à la solution aqueuse de sel quaternaire (I).

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait qu'il est conduit en outre en présence d'au moins un agent séquestrant pour métaux, choisi notamment parmi l'acide diéthylène triamine penta acétique, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique, l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique et le sel trisodique de l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique, la teneur en agent(s) séquestrant(s) étant notamment de 1 à 100 ppm, de préférence de 5 à 30 ppm, par rapport à la solution aqueuse de sel quaternaire (I).

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l'on élimine l'agent 25 quaternisant résiduaire par strippage à l'air.

